

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09286916 A**

(43) Date of publication of application: **04.11.97**

(51) Int. Cl.

C08L 81/02
C08K 7/18
F16K 11/074

(21) Application number: **08350155**

(22) Date of filing: **27.12.96**

(30) Priority: **28.12.95 JP 07342496**

(71) Applicant: **NTN CORP**

(72) Inventor: **ITO KENJI**

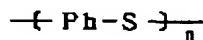
**(54) UNDERWATER SLIDABLE RESIN COMPOSITION
AND DISK VALVE FOR FAUCET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition incorporated with vitreous carbon of specified particle size, high in dimensional accuracy with no shrinkage anisotropy when molded, good in self-lubricity and abrasion resistance, and useful for e.g. switch cocks.

SOLUTION: This underwater.slidable resin composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a polyarylene sulfide-based resin [pref. e.g. composed of recurring unit of formula I (Ph is formula II, etc.; (m) is 1-4)] with (B) 55-165 pts.wt. of vitreous carbon 1-30 μ m in average particle size, and pref. furthermore, (C) 1-30 pts.wt. of fluororesin powder (pref. perfluororesin powder or tetrafluoroethylene resin powder, esp. reclaimed tetrafluoroethylene resin powder).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



I



II

Best Available Copy

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286916

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 81/02 | | | C 0 8 L 81/02 | |
| C 0 8 K 7/18 | | | C 0 8 K 7/18 | |
| F 1 6 K 11/074 | | | F 1 6 K 11/074 | B |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平8-350155

(22)出願日 平成8年(1996)12月27日

(31)優先権主張番号 特願平7-342496

(32)優先日 平7(1995)12月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000102692

エヌティエヌ株式会社

大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号

(72)発明者 伊藤 健二

愛知県海部郡弥富町大字前ヶ須新田字午新
田478番地

(74)代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54)【発明の名称】 水中摺動性樹脂組成物および水栓用ディスクバルブ

(57)【要約】

【課題】 水中摺動性樹脂組成物を、自己潤滑性および耐摩耗性が良好であり、硬質の異物が圧接しても傷つき難く、また吸水しても表面形状が変化しないものとする。または、そのような良好な性能の水栓用ディスクバルブとする。

【解決手段】 ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対して、平均粒径が1～30 μ mのガラス状カーボン55～165重量部、必要であれば四フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粉末1～30重量部を添加して配合した水中摺動性樹脂組成物とする。または、上記組成物で成形した水栓用ディスクバルブとする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂 100 重量部に対して、平均粒径が 1～30 μm のガラス状カーボン 55～165 重量部を配合した水中摺動性樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリアリーレンスルフィド系樹脂 100 重量部に対して、平均粒径が 1～30 μm のガラス状カーボン 55～165 重量部、フッ素系樹脂粉末 1～30 重量部を配合した水中摺動性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記フッ素系樹脂粉末が、パーフロロ系フッ素樹脂粉末である請求項 2 記載の水中摺動性樹脂組成物。

【請求項 4】 前記フッ素系樹脂粉末が、四フッ化エチレン樹脂粉末である請求項 2 または 3 記載の水中摺動性樹脂組成物。

【請求項 5】 前記四フッ化エチレン樹脂粉末が、再生四フッ化エチレン樹脂粉末である請求項 4 記載の水中摺動性樹脂組成物。

【請求項 6】 弁孔を有する弁座に弁体を重ね合わせ、弁体を弁座に対して摺動させて前記弁孔を開閉させるようにした水栓用ディスクバルブにおいて、前記弁座または弁体の少なくとも一方が、ポリアリーレンスルフィド系樹脂 100 重量部に対して、平均粒径が 1～30 μm のガラス状カーボン 55～165 重量部を配合した樹脂組成物の成形体であることを特徴とする水栓用ディスクバルブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、水中で摺動する部品用材料となる水中摺動性樹脂組成物に関し、さらに同組成物を用いた温・冷水等の混合水栓、便器用温水洗浄器の流路切り換え栓、イオン整水器の切替え栓などのスライド型の水栓用ディスクバルブに関する。

【0002】

【従来の技術】 水中で摺動性を発揮する摺動部材としては、温・冷水を混合する水栓用ディスクバルブが知られている。一般的なディスクバルブは、固定ディスクと呼ばれる 2～5 程度の複数の弁孔を有する弁座と、摺動ディスクバルブと呼ばれる前記弁孔に通じる 1 または複数の流路を形成した弁体とからなり、この弁体は前記弁座に液密に摺接した状態で動作する。

【0003】 このようなディスクバルブの従来例としては、弁体または弁座のいずれか一方を耐摩耗性に優れたセラミックスで形成し、他方はフッ素樹脂、超高分子量ポリエチレンなどの自己潤滑性を有する樹脂または二硫化モリブデン、カーボンなどの潤滑性フィラーを充填した樹脂で形成したものが特開昭 63-36765 号公報に記載されている。

【0004】 このような弁装置の弁体または弁座の成形用樹脂組成物は、漏水防止のために耐クリープ性が要求

されるが、自己潤滑性の樹脂を成形した弁体または弁座を繊維類で補強して耐クリープ性を改善しようとする、樹脂と繊維の濡れ性が充分にないので補強効果が所期した程度まで得られなかった。

【0005】 なお、自己潤滑性のない一般的な樹脂に自己潤滑性のあるフィラーを充填すると、所要の潤滑性を発揮させるためには多量のフィラーを必要とする。そのような多量のフィラーを充填した樹脂製ディスクでは、耐衝撃強度および耐クリープ性は著しく低下し、またクラックが発生する問題も生じた。

【0006】 また、特開平 6-213341 号に、弁座または弁体の少なくとも一方が、ポリシアノアクリルエーテル樹脂に炭素繊維を配合した樹脂組成物の成形体からなるものが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリシアノアクリルエーテル樹脂に炭素繊維を配合した樹脂組成物は成形時の収縮率に異方性があり、自己潤滑性も充分でないという問題点がある。

【0008】 耐クリープ性および潤滑性を改善した摺動性材料としては、ポリフェニレンサルファイド樹脂（以下、PPS 樹脂と略記する。）25～80 重量%と平均繊維径が 8 μm 以下の炭素繊維 20～75 重量%からなり、さらに天然マイカなどの無機粉末充填剤を配合した樹脂組成物が、特開平 2-190677 号に開示されている。

【0009】 しかし、この樹脂組成物は、吸水した場合に表面形状の変化が大きく、ディスクバルブなどの水中摺動材として使用した場合の止水性や耐久性を十分に満足したものとはいえない。

【0010】 水中で摺動する樹脂組成物に要求される特性としては、摺動面に異物が進入した場合にも傷つき難く、非吸水性と耐摩耗性が優れていることも挙げられる。

【0011】 そこで、この発明の第 1 の課題は、上記したような問題点を解決して、水中摺動性樹脂組成物を、成形時の収縮率に異方性がなくて寸法精度がよく、さらに自己潤滑性および耐摩耗性が良好であり、しかも硬質の異物が摺動面に進入しても傷つき難く、また吸水しても表面形状が変化しないものにするることである。

【0012】 また、この発明の第 2 の課題は、前記第 1 の課題を解決して、精密な形状で成形され、自己潤滑性および耐摩耗性を有し、傷つき難く、使用時に変形しないという性能良好な水栓用ディスクバルブを提供することである。

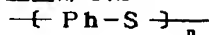
【0013】

【課題を解決するための手段】 上記した第 1 の課題を解決するため、この発明においては、ポリアリーレンスルフィド系樹脂 100 重量部に対して、平均粒径が 1～30 μm のガラス状カーボン 55～165 重量部を配合し

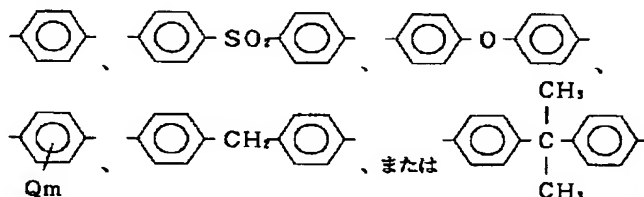
た水中摺動性樹脂組成物としたのである。

【0014】また、ポリアリーレンスルフィド系樹脂100重量部に対して、平均粒径が1~30 μ mのガラス状カーボン55~165重量部、フッ素系樹脂粉末1~30重量部を配合した水中摺動性樹脂組成物としたのである。

【0015】そして、前記した第2の課題を解決するため、この発明においては、弁孔を有する弁座に弁体を重ね合わせ、弁体を弁座に対して摺動させて前記弁孔を開閉させるようにした水栓用ディスクバルブにおいて、前記弁座または弁体の少なくとも一方が、ポリアリーレンスルフィド系樹脂100重量部に対して、平均粒径が1~30 μ mのガラス状カーボン55~165重量部を配*



(式中-Phは、

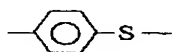


であり、QはF、Cl、BrのハロゲンまたはCH₃であり、mは1~4の整数を示す。)

【0018】PASの代表例として挙げられるPPSは、下記の化2で示される繰り返し単位からなる周知の重合体であり、前記成形体に好ましい特性を与えるには、このような繰り返し単位を70モル%以上、好ましくは90~100モル%以上含む重合体である。

【0019】

【化2】



【0020】なお、このような重合体の結晶性に影響を与えないように、下記の化3で示されるような共重合成分を30モル%未満、好ましくは1~10モル%以下の割合で含んでもよい。

【0021】

【化3】

*合した樹脂組成物の成形体であることを特徴とする水栓用ディスクバルブとしたのである。

【0016】

【発明の実施の形態】まず、この発明におけるポリアリーレンスルフィド系樹脂(以下、PASと略記する。)は、下記化1の式で示す繰り返し単位からなる化合物であり、いずれも吸水率が0.1%以下であり、特定の構造式のものでは0.05%以下であるから、吸水による寸法変化が生じにくいものと考えられ、水中使用材として好適である。

【0017】

【化1】

メタ結合

ケトン結合

30 エーテル結合

スルホン結合

ビフェニル結合

置換フェニルスルフィド結合

(ここでRは、アルキル、ニトロ、フェニル、アルコキシなどの基)

40 三官能フェニルスルフィド結合

【0022】PPSは、周知の縮合反応によって合成されるが、反応直後は白色に近い未架橋品であり、このままでは低分子量で低粘度であるから、押出成形、射出成形などを行なうために、例えば空气中において融点以下

に加熱し、酸化架橋させて分子量を高めて成形に適当な溶融粘度にする。このような処理をして溶融成形用に市販されているライトンP-4（フィリップスベトロリアム社製）の測定温度300℃の溶融粘度（オリフィス：直径1mm、長さ2mm、荷重10kg）は、1500を越え5000ポアズ以下である。

【0023】上記したように生成される架橋性PPS樹脂の溶融粘度は、1500を越え2000ポアズ以下であり、好ましくは1600～5000ポアズ、より好ましくは2000～4000ポアズであればよい。その場合、溶融粘度が1500ポアズより小さい架橋性PPS樹脂は、例えば80℃以上の熱水下や150℃以上の高温域で耐クリープ特性などの機械的特性が低下し、変形しやすいので好ましくない。2000ポアズより大きい架橋性PPS樹脂は成形性が劣り、また柔軟性が低下する。耐熱性や耐クリープ特性、バリの発生状態、またコスト等は直鎖型PPSに比べて架橋型PPSの方が優れている。

【0024】しかしこのようなPPSは、前述したように低分子量のものを酸化架橋させたものであるから、組成によっては脆弱となり、衝撃強度が低く、摺動部に異物が混入した際にも摺動面の一部が欠落して摺動面の摩擦を促進する可能性がある。

【0025】これらの脆弱性を改良するためには、直鎖状のPPSを使用することが好ましい。このような直鎖状PPSは、特開昭61-7332号公報、特開昭61-66720号公報等に記載された周知の方法で製造され、重合後の高温下の熱処理および架橋剤の添加などを行なうことなしに、重合段階で直鎖状に分子鎖を高分子量まで成長させたものであり、市販品として呉羽化学工業社製：KPS-W214が挙げられる。

【0026】このようにして生成した直鎖型PPS樹脂の溶融粘度は、200～1000ポアズであり、好ましくは300～3000ポアズ、より好ましくは300～1500ポアズであればよい。その場合、溶融粘度が300ポアズより小さい直鎖型PPS樹脂は、例えば80℃以上の熱水下や150℃以上の高温域で耐クリープ特性などの機械的特性が低下し、変形しやすいので好ましくない。3000ポアズより大きい直鎖型PPS樹脂は、充填材を添加すると成形性が劣り、また柔軟性が低下する。この場合の溶融粘度の測定条件は、測定温度300℃、オリフィス：穴径直径1mm、長さ10mm、荷重20kg/cm²、測定機：高化式フローテスト、予熱時間6分である。なお、溶融粘度のせん断速度は、10²～10⁴（sec⁻¹）の条件下で評価するのが一般的である。

【0027】直鎖型PPSは、架橋型PPSが硬質であり若干脆いという特性であることに比べて、白色であって特定の方向における引張り強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率、伸び等に優れている。

【0028】本願のディスクバルブに係る発明に用いるPPSとしては、水中で摺動する際に水漏れを防止するために、成形性に優れ変形の少ない直鎖型PPSの方が好ましい。また、直鎖型PPSは、成形後の“ひけ”が少ないので、摺動面の研磨加工に要する研磨代が少なくなることについても好ましい。

【0029】この発明に用いるガラス状カーボンは、熱硬化性合成樹脂であるフェノール系樹脂またはフラン系樹脂などを炭化焼成して得られる特定の結晶構造を有しないガラス状のカーボン（アモルファス、すなわち非晶質であって固体のカーボンと同じ程度の硬さ（粘度）を有するもの）であり、通常、粉体状のものをを用いる。

【0030】ガラス状カーボンを得る原材料の焼成温度は、高温であるほど耐傷付性、摺動特性に優れたものになるから、最高温度が500～2800℃、好ましくは800～2800℃で熱処理されたものである。

【0031】焼成後のガラス状カーボンの大きさは、直径1mm以下程度の粉末であればよいが、好ましくは平均粒径100μm以下（好ましくは平均粒径1～50μm、より好ましくは5～25μm）のものは、組成物に均一に分散し、吸水時の寸法変化や熱膨張係数を小さくする効果が高い。

【0032】このようなガラス状カーボンは、球状であるので射出成形時に特定の方向に配向することがなく、また成形体の表面に露出した際に相手材に点接触するので、組成物を低摩擦係数化しやすいものである。

【0033】フェノール樹脂粉末を原料とするガラス状カーボンの市販品としては、分子内にメチロール基を有する重量平均分子量3000以上、好ましくは5000以上、更に好ましくは10⁴～10⁷のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を、500～3000℃好ましくは800～2000℃で焼成（熱処理）して得られたもの（鐘紡社製：ベルパール C-800、同社製：ベルパールC-2000）があり、これらを平均粒径1～30μm、好ましくは3～20μm、より好ましくは5～15μmの微粒子状に調整したものをを用いることができる。なお、ガラス状カーボンは、高分子量のものが炭化され、熱処理温度を高くするほど黒鉛の構造に近づいたものが得られる。

【0034】具体的には、ガラス状カーボンは、結晶寸法のきわめて小さい乱層構造を基本構造に持ち、微細組織としては無配向組織をとっているもので、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂などの熱硬化性樹脂を高温下で炭素化させることにより得られるものである。

【0035】このガラス状カーボンは、その破断面がガラス状光沢を有することにより特徴付けられるが、そのほかにも通常のX線回折法におけるスペクトルの回折角（2θ）23～25度付近に幅広いピークを有すること

によっても確認される。なお、X線回折法は、常法に従い、Cu-K α 線（二重線）により測定される。

【0036】従来の炭素材、例えば黒鉛は、ガラス状カーボンのような幅広いピークを有しておらず、他の回折角（ $2\theta=26.4^\circ$ ）において、結晶性に起因する鋭いd₀₀₂ピークを示す。

【0037】この発明に用いるガラス状カーボンとしては、黒鉛に特徴的なピークを実質的に有しないものでもよい。また、単なる有機物の炭素化合物は、その破断面がガラス状の光沢を有することはなく、勿論そのX線回折スペクトルにおいて上記ガラス状炭素は勿論黒鉛に特徴的な特定回折角のピークも有しない。

【0038】ところで、このようなガラス状炭素は、前述のようにフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の炭素化によって製造されることに起因して、不完全炭素化合物または未炭素化合物を含むことがある。

【0039】すなわち、破断面がガラス状光沢を有すること、またはX線回折スペクトルにおいて、特定回折角に幅広いピークを有することなどによって確認されたガラス状炭素であっても、このガラス状カーボンは不完全炭素化合物または未炭素化合物を含むことがある。

【0040】ガラス状カーボンを熱可塑性樹脂に配合する場合、上記のような不完全炭素化合物または未炭素化合物の存在は、熱可塑性樹脂の成形加工工程、または成形加工品それ自体には問題にならないことが多い。これら不完全炭素化合物または未炭素化合物は、ガラス状炭素の原料樹脂である熱硬化性樹脂それ自体、またはその熱分解低重合体と考えられるからである。

【0041】この発明に用い得る球状のガラス状カーボン粉末の市販品を列挙すれば、以下の通りである。なお、以下でいう減量とは、室温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で 350°C まで昇温させ、この温度で30分間保持したときの減量をいい、市販の熱天秤を用いて測定を行うことができるものである。この発明に用い得る球状のガラス状カーボン粉末の減量が、好ましくは8%以下、より好ましくは0.01~5%のものが好ましい。

【0042】(a) 鐘紡社製：ベルパール、C-800、減量1.2%、平均粒径 $10\mu\text{m}$

(b) 鐘紡社製：ベルパール、C-2000、減量0.2%、平均粒径 $10\mu\text{m}$

(c) ユニチカ社製：ユニベックス、GCP-50(H)、減量0.5%、平均粒径 $30\mu\text{m}$

(d) ユニチカ社製：ユニベックス、GCP-50(L)、減量5.1%、平均粒径 $30\mu\text{m}$

上記したガラス状カーボンは、いずれもその粒子断面が、ガラス状光沢を有することが確認され、Cu-K α 線（二重線）により測定されたX線回折角（ 2θ ） $23\sim 25^\circ$ 付近に同じく明瞭に幅広いピークを有するものであってもよい。また、(a)、(c)および(d)のガラス状カーボンは、黒鉛特有の鋭いピークが実質的に

認められ難かったが、(b)の炭素には回折角 $2\theta=26.4^\circ$ においてd₀₀₂ピークがショルダー的に認められるものでもよい。

【0043】この発明に用いるガラス状カーボンの平均粒径は、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 25\mu\text{m}$ である。なぜなら、上記所定粒径範囲未満では、粒子が凝集しやすくマトリックス中で均一分散が困難になって所期した摺動特性が得られず、所定粒径範囲を越えると、摺動相手材への攻撃性が大きくなるからである。

10 【0044】ガラス状カーボンのPPSに対する配合割合（重量部）は、PPS100重量部に対して、ガラス状カーボン55~165重量部である。なぜなら、ガラス状カーボンの配量が上記所定範囲未満では耐傷付性に劣り、また弾性率が小さすぎて弁体の充分な止水ができず、所定範囲を越える配合量では成形性が悪くなり、しかも成形品の耐衝撃強さが著しく低下するからである。

20 【0045】また、PPS100重量部に対して、ガラス状カーボン55~165重量部を添加し、さらに必要であればフッ素系樹脂粉末を添加してもよい。フッ素系樹脂粉末を添加することによって、組成物の摺動性が向上し、弁装置の弁体または弁座に採用した場合は操作性（回転トルク）が軽減されると共に、作動時に発生しやすい摺動音（異音）も解消できると考えられるからである。

【0046】上記したフッ素系樹脂の代表例として、下記に列挙したような樹脂が挙げられる。なお、〔 〕内には熱分解温度を示した。

① ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）〔約 $508\sim 538^\circ\text{C}$ 〕

30 ② テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）〔約 464°C 以上〕

③ テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）〔約 419°C 以上〕

④ ポリクロトリフルオロエチレン（PCTFE）〔約 $347\sim 418^\circ\text{C}$ 〕

⑤ テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）〔約 347°C 以上〕

⑥ クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体（ECTFE）〔約 330°C 以上〕

40 ⑦ ポリビニリデンフルオライド（PVDF）〔約 $400\sim 475^\circ\text{C}$ 〕

⑧ ポリビニルフルオライド（PVF）〔約 $372\sim 480^\circ\text{C}$ 〕

⑨ テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（EPE）〔約 440°C 以上〕。

【0047】また、フッ素系樹脂は、上記したフッ素樹脂のモノマーの例えば約1:10から10:1の重量比で2種類以上の共重合体や、3元共重合体などのフッ素化ポリオレフィンなどであってもよく、これらは、固体

潤滑剤としての特性を示す。このなかでもPTFEは、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦係数などの諸特性に優れており好ましいものであるといえる。

【0048】これらのフッ素系樹脂群も微分熱分解開始温度が比較的高いので好ましい。例えば、PTFE、PVDFの分解点は、それぞれ約490℃、約350℃であり、これらの微分熱分解開始温度は、それぞれ約555℃、約460℃をも示し、フッ素系樹脂のなかでもパーフロロ系のPTFE、PFA、FEP等は、高温特性に優れていて好ましい。そのため、PPSからなる弁体を熔融などして製造する過程での前記した様な数々の熱履歴にも比較的耐え得る。特に、PTFEの分解点は、熱分解温度が約430℃前後のPPSの融点(約280~290℃)よりも約100~200℃高いので好ましい。これらのフッ素系樹脂を1~30重量部、好ましくは5~15重量部添加することで、機械的特性に優れ、標準品等で圧縮強さが、500~2000kgf/cm²前後で良好な耐クリープ特性および断熱性、耐熱水性等に優れるPPSの特性に加えて、耐衝撃性、耐疲労性、耐摩耗性等を向上することもできる。

【0049】添加量が1重量部未満の少量では、これらの効果が期待できず、30重量部を越える多量では、これらの熔融粘度などにより、後述の造粒時や射出成形時に熔融成形機などのシリンダーにかかる負荷が大きく、安定した造粒性、射出成形性および寸法精度が期待できないこともある。

【0050】因みに、PFA、FEPの熔融粘度は、約380℃にてそれぞれ約10⁴~10⁵ポアズ、約4×10⁴~10⁵ポアズであり、特にPTFEでは約340~380℃にて約10¹¹~10¹²ポアズであり、このような高温下でも約10⁴~10¹²ポアズ程度の粘度特性を有するフッ素系樹脂であるものは、高粘度特性を有するので、耐熱性が優れており好ましい。

【0051】PTFEを配合する場合にも、PPS100重量部に対して1~30重量部の割合である。なぜな

ら、30重量部を越えると、PPSの機械的特性を著しく妨げ、弁座または弁体に傷が付きやすくなるからである。1重量部未満ではPTFEの添加による摺動性向上の効果が得られない。

【0052】PTFE粉末は、その形状と大きさを特に限定することなく用いることができるが、粒状で粒径が70μm以下、好ましくは1~50μmの粒径のものが、樹脂組成を均一にするために好ましい。

【0053】また、バージン材のPTFE粉末に代えて再生PTFE粉末を用いることは、PENの機械的特性を妨げ難くするために好ましいことである。再生PTFE粉末とは、バージン材を一度焼成した後、粉碎して得られる粉末であり、このものは繊維状になり難い性質を有しており、配合した樹脂組成物を良好な熔融粘度に維持するので、成形性を改善する優れた添加剤である。

【0054】本願の各発明では、互いに摺動してディスクバルブ同士が同材質であっても良好な止水性と耐摩耗性を維持できる。通常は、同材質同士の摺動によって凝着摩耗が発生することも考えられるが、本願の各発明ではそのような異常摩耗は発生しない。

【0055】また、以上述べたような水中摺動性樹脂組成物で水栓用ディスクバルブの弁座または弁体のいずれか一方を形成し、対応する弁体または弁座をセラミックス系材料で形成する場合には、下記の表1に示したニューセラミックス等のセラミックス系材料を用いて成形することが好ましい。これらは適度な強度や硬度を有しており、また下記の数値の範囲内のセラミックス系材料からなる弁体とすることはより好ましいことである。

【0056】また、これらの材料の強度、熱特性等を改質するために、約1~10重量%程度のSiO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、AlN、Ta₂N、TiC、Co等、その他希土類などの無害なものを1種類以上添加してもよい。

【0057】

【表1】

| 物性の項目 材 料 名 | 曲げ強度 kgf/mm ² | 硬度Hv kgf/mm ² | 線膨張 係数× 10 ⁻⁶ /℃ | 熱伝導率 cal/cm・ sec・℃ | 耐熱衝撃 抵抗(水 冷)℃ |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|
| アルミナ(Al ₂ O ₃) | 5 ~ 85 | 1200 ~ 2300 | 4.6 ~ 9.3 | 0.004 ~ 0.1 | 180 ~ 500 |
| ジルコニア(ZrO ₂) | 2 ~ 240 | 750 ~ 1600 | 5.4 ~ 11.5 | 0.004 ~ 0.07 | 200 ~ 470 |
| シリカ (石英ガラス) (SiO ₂) | 4 ~ 8 | — | 0.5 | 0.003 | ≥1000 |
| 炭化ケイ素(SiC) | 6 ~ 100 | 1800 ~ 3700 | 3.1 ~ 5 | 0.07 ~ 0.8 | 200 ~ 700 |
| 窒化ケイ素(Si ₃ N ₄) | 3 ~ 120 | 1100 ~ 1900 | 1.9 ~ 4 | 0.01 ~ 0.07 | 400 ~ 900 |
| サイアロン Si _{3-x} Al _x N _{4-x} (x=0~4.2) | 60 ~ 140 | 1400 ~ 2500 | 2.4 ~ 3.4 | 0.02 ~ 0.07 | 500 ~ 900 |
| 窒化アルミニウム(窒化7#i) (AlN) | 6 ~ 70 | 1000 ~ 1200 | 4.4 ~ 5.7 | 0.14 ~ 0.6 | 300 ~ 400 |
| 窒化チタン(TiN) | 180 ~ 200 | 1200 ~ 1600 | — | — | — |
| 炭化タングステン | 180 ~ 300 | — | — | — | — |

【0058】上記したセラミックス系材料は超耐熱性で 20
あり、断熱性は樹脂材のほうが比較的優れるが、線膨張
係数は樹脂材よりも約1/10程度小さいため、弁体と
弁体の隙間を比較的小さくし易く、すきま精度の高い弁
装置を提供できる。

【0059】このように線膨張係数が比較的小さく、断
熱性を有し、また例えば耐熱衝撃抵抗が少なくとも約1
00℃以上、安全性を考慮して約150℃以上、さらに
安全性を考慮した場合には約200℃以上の材質を弁体
に適用することで、弁体と弁座間の隙間の精度を高くす
ることができ、水と湯を混合するという使用温度差の大 30
きい弁装置に適用してもガタが少なく、また、低トルク
で長寿命の弁装置を提供することができる。

【0060】セラミックス系材料のなかでも代表的なフ
ァインセラミックであるアルミナ(酸化アルミニウム、
Al₂O₃)については、結晶形、添加剤の使用などによ
って、前記の特性と共に下記の表2に示す特性を備え
たものがあり、このものは機械的強度、耐熱性、寸法
安定性など、弁装置の弁として過剰のスペックでなく充分
に使用可能であり、価格の点でも比較的平均しており、
総合的に優れている。

【0061】

【表2】

| 特 性 の 項 目 | ア ル ミ ナ |
|--|------------|
| 圧縮強さ (kgf/mm ²) | 100 ~ 450 |
| 曲げ強さ (kgf/mm ²) | 30 ~ 50 |
| 硬度(Hv) (kgf/mm ²) | 1500~2000 |
| ヤング率 (×10 ⁴ kgf/mm ²) | 2.5 ~ 4.8 |
| 破壊靱性 (MN/m ^{3/2}) | 3.0 ~ 4.6 |
| ポアソン比 | 0.19~ 0.26 |
| 線膨張係数 (×10 ⁻⁶ °/℃) | 7~9 |
| 熱伝導率 (cal/cm・sec・℃) | 0.04~ 0.07 |
| 耐熱衝撃抵抗 (℃) | 200~ 250 |
| 比熱 (cal/g・℃) | 0.17~0.33 |

【0062】前記の圧縮強さ、曲げ強度、硬度、線膨張
係数、熱伝導率、耐熱衝撃抵抗等の範囲のセラミックス
系材料からなる弁体であれば、例えば約17.5kgf
/cm² 程度の水圧が弁体や弁座にかかっても、弁体や
弁座の曲げ強度や硬度が充分であるので、弁体や弁座は
変形することがなく、また断熱性や耐熱衝撃抵抗等に優
れることから、熱が逃げ難く、安定した湯温を保つこと
ができ、約100℃程度の沸騰水と低温の水とに同時に
さらされても、弁体や弁座として十分な耐熱衝撃性を有
し、耐食性も有する弁装置を提供できる。

【0063】この発明の水中潤滑性樹脂組成物は、上記
したPPS、ガラス状カーボン、また必要であればPT
FE粉末を混合し、溶融成形したものであり、混合・成
形方法を特に限定したものではない。

【0064】たとえば、これら諸原料をそれぞれ別個 50
に、または二種以上を同時にヘンシェルミキサー、ボー

ルミル、タンブラーミキサーなどの混合機を用いて、乾式混合した後に、熱ロール、ニーダ、バンバリーミキサー、溶融押出機などで溶融混合して所定の形状に溶融成形すればよい。溶融成形温度は、PPSが溶融する温度以上であり、290～350℃、好ましくは300～330℃である。溶融成形方法は、射出成形が量産性のよい点、低コスト化できる点で好ましい。

【0065】また、弁体、弁座などの成形体と相手部材の少なくとも一方の摺動面は、JISで定義されたRa（算術平均粗さ）で25μm以下、好ましくは8μm以下、より好ましくは3μm以下の表面粗さに形成する。なぜなら、表面粗さが前記所定範囲を越えると、止水性が低下したり摺動面に傷が多く付くようになってこれが摩耗原因になり、また止水性の面においても常用で1～50kgf/cm²の水圧、より限定的には2～20kgf/cm²の水圧、また具体的な評価基準である17.5kgf/cm²の水圧下での止水性が困難になると考えられるからである。前記表面粗さRaの下限値は、0.01μm以上、研磨加工の実用性を考慮すると0.1μm以上であると考えられる。

【0066】なお、摩耗に影響されないような仕様や条件であれば、表面粗さは0.1～1μmの範囲であっても良い。相手材表面の仕上げ加工などの工程に長時間を要するので、効率的でないことや樹脂材の転移膜の形成に影響される可能性もあるからである。また、摺動部分に研磨加工等の仕上げ処理を施すことにより、摺動面は非常に良好な平面状態になるので、水洩れなどが無く、優れた止水性を有するディスクバルブとなるが、止水性の要求特性によっては研磨工程を省略してもよい。

【0067】この発明の水中潤滑性樹脂組成物は、その作用機構は明確には解明されていないが、水中で使用するにより良好な摺動特性が発揮されるものであり、しかもPPSの特性と相まって耐摩耗性が向上しており、また機械的及び熱的な衝撃にも良く耐えるものである。

【0068】また、ディスクバルブに係る発明においては、PPSおよびガラス状カーボンの性質が相乗的に発揮されて、弁座もしくは弁体の潤滑性および耐摩耗性が向上し、かつ機械的および熱的な衝撃に強くなる。また、配合されるガラス状カーボンは異方性がないので、弁座または弁体の摺接面の平面度、寸法精度は極めて高精度になる。したがって、この発明のディスクバルブは、長期間の連続使用でも止水性および操作性を長時間に亘って良好に維持するものになる。

【0069】さらに、このような弁装置の弁体または弁座に、前記樹脂組成物にPTFE粉末を添加した樹脂組成物を採用することによって、さらに摺動性が向上し、弁装置の回転トルクが軽減されると共に、作動時の摺動音（異音）もなくなる。

【0070】そして、このようなディスクバルブは、仕

様・条件（例えば気圧）によっては、水温が-20～120℃の温度条件下でも使用可能である。具体的には大気圧下にて0～100℃の常用温度条件下においてもディスクバルブにソリなどが発生せず、良好な寸法精度を維持できるので好ましい。

【0071】なお、PAS樹脂のガラス転移点（80～90℃）以上の熱湯内で使用する場合には、寸法安定性、耐熱性を向上させるために、アニール熱処理を例えば90～230℃、1～24時間施すことが必要であるが、ガラス転移点以下の温度条件下で使用する場合は、上記熱処理を省略してもよい。また、上記熱処理により形成されるスキン層は、研磨加工により除去して摺動面の摺動特性を向上させてもよい。

【0072】

【実施例】

〔実施例1～9、比較例1～8〕実施例1～9および比較例1～8に使用した原材料を一括して示すと以下の通りである。なお、（ ）内には表中に用いた略称を示し、配合割合は全て重量%で示した。

- 20 (1) ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS-1)
東レ社製：M2888（直鎖型、樹脂溶融粘度300～600ポアズ）
- (2) ポリフェニレンサルファイド樹脂 (PPS-2)
トーブレン社製：K4（架橋型、樹脂溶融粘度1800～2400ポアズ）
- (3) ガラス状カーボン (GC-1)
鐘紡社製：ベルパール C-2000（2000℃焼成品）
- (4) ガラス状カーボン (GC-2)
鐘紡社製：ベルパール C-600（600℃焼成品）
- 30 (5) 再生四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)
喜多村社製：KT400H
- (6) ポリオキシメチレン樹脂 (POM)
ポリプラスチックス社製：M90-44
- (7) 超高分子量ポリエチレン (PE)
三井石油化学社製：リュブマー、射出成形グレード
- (8) 炭素繊維 (CF)
東レ社製：ベスファイトHTA、繊維径7.2μm
- (9) ガラス繊維 (GF)
旭ファイバークラス社製：チョップドストランド、平均繊維径13μm、
- 40 (10) マイカ
カナダマイカ社製：マイカS-200、平均粒径60μm。
- 50 【0073】以上の原材料を表3または表4に示した割合で配合し、予め乾式混合した後、二軸押出機（池貝鉄工社製：PCM-30）に供給し、押出造粒した。得られたペレットを、所定の金型を用いて射出成形により試験片を作製し、それらの結果を表3または表4中に併記した。なお、90℃の熱水試験を行なうものに関して

は、120～200℃、8時間のアニール熱処理を施した。

【0074】〈摩擦試験〉円筒型試験片A（内径17mm、外径21mm、長さ10mm）および円筒型試験片B（内径6mm、外径35mm、厚さ6mm）をスラスト型摩擦摩耗試験に装着し、試験条件を滑り速度4m/分、荷重4kgf/cm²、湯水（60℃）潤滑の条件として、摩擦係数を試験開始1時間後（初期）および同50時間後についてそれぞれ求めた。

【0075】〈耐久試験〉また、図1および図2に示す構造の弁装置に装着可能な弁座（外径35mm、高さ5mm）および弁体（外径27mm、高さ9mm）を前記した試験片と同じ製造方法により作成した。

【0076】試験片を装着する図1および図2に示す構造の弁装置は、湯と水とを混合するスライド型の弁装置であって、弁箱1の下部に取付けた底板2に二つの環状パッキン3を取付けてそれぞれの内側を湯または水の流入口4とし、底板2上に設けた弁座5に前記の流入口4のそれぞれと連通する2つの弁孔6を形成し、弁体7上にレバーホルダ8を回転自在に取付け、これにピン9を介して摺動自在に支持されたレバー軸10の下端部を弁体7上面の方形窪み11に嵌めた状態に連結し、レバー12を上下左右に揺動する操作によって弁体7を弁座5の座面13に摺接させて2つの弁孔6をそれぞれまたは2つを同時に開閉させるようにしている。

【0077】弁体7を動作させて弁孔6を開放すると、2つの流入口4にそれぞれ供給される湯と水は、弁孔6から弁体7の下部に切り欠いて形成された流路14に流れて混合室15に流入し、さらに弁箱1の側壁に形成された混合水の出口16から蛇口先端方向に吐出されることになる。

【0078】なお、上記弁装置においては、レバーホルダ8の下面にリング状のシール部材17を取付けて軸挿入孔18に漏水するのを防止し、リング状のシール部材19によって、両部材からの漏水を防止している。

【0079】前述のようにして得られた弁座5および弁体7は、摺接面（座面）を平面研削盤で研削して平面度を高め、さらにラップ機で研磨して表面粗さを十分に低下（Ra0.1～0.2μm）させて弁座5と弁体7を一体に重ねた状態にして弁装置に取付け、以下のような耐久試験を行ない、止水性および操作性を評価し、その結果を表3または表4中に示した。なお、後述する傷付性試験の結果が不良な試験片については、耐久試験を行わなかった。

【0080】〈止水性試験と操作性試験〉弁装置（内部構造は図1および図2に示したものと同一）の弁座および弁体を図3に示すようなシングルレバー式混合水栓に組み込んで、止水性と操作性を調べた。

【0081】止水性は、レバーを中央下部（止水状態）にし、ポンプによって水圧を17.5kgf/cm²かけて30秒間保持し、30秒後の漏水による圧力降下量（kgf/cm²）を測定した。このときの圧力降下量が初期0.3kgf/cm²以下および耐久試験後0.5kgf/cm²以下であれば良好と判定した。

【0082】操作性は、レバーの上下（止水、吐水、流量調節）、左右（湯温の調節）のトルクを、トルク測定器（シンボ工業社製：DFG-2K）を用いて測定した。このときのトルク測定値（操作力）が300～800gfであれば良好と判定した。トルクが300gfより小さい場合は使用中にハンドルが自重で下がる不具合があり、トルクが800gfを越えると円滑な操作性が得られないからであり、このような傾向からより好適な範囲は350～700gfである。そして、試験初期から耐久試験後のトルクの差が200gf以内であれば良好である。

【0083】このような止水性と操作性を、以下に示すとおりの①初期試験、②耐久試験で確認した。

① 初期試験：耐久試験前に初期の止水性と操作性を測定した。

② 耐久試験：初期試験で使用した弁体を使用して、耐久試験機（NTN精密樹脂社製）にレバーを連結し、第2図に示すように、レバーを右端上部Ru（止水）から右端下部Rd（冷水）→左端下部Ld（熱湯90℃）→左端上部Lu（止水）→左端下部Ld（熱湯90℃）→中央下部Cd（温水45℃）→中央上部Cu（止水）→中央下部Cd（温水45℃）→右端下部Rd（冷水）→右端上部Ru（止水）を1サイクル（所要時間約25秒）として行ない、5万サイクル後の止水性と操作性を確認した。

【0084】〈傷付性試験〉試験片（ディスクバルブとして周知の円盤状）の弁座および弁体の摺動面に、超鋼刃（接触角60℃、先端R2μm）を200gの荷重をかけ、100m/minの速度で引っ張った。その後、弁体の摺接面の傷を表面粗さ計（日本真空社製：Dektak）を用いて調べ、この結果を傷の深さが3μm未満のものを○印、3μm以上5μm未満のものを△印、5μm以上のものを×印の三段階に評価した。

【0085】〈吸水前後の表面変形性〉吸水前（常温、乾燥状態）の表面形状と、90℃の熱湯中で200時間浸漬した後の表面形状を表面粗さ計（日本真空社製：Dektak）を用いて測定し、表面形状の変化が3μm未満のものを○印、3μm以上5μm未満のものを△印、5μm以上のものを×印の三段階に評価した。

【0086】

【表3】

17

18

| 実施例番号 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 配合 (重量部) | PPS-1 (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | — | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | PPS-2 (2) | — | — | — | — | 100 | — | — | — | — |
| | GC-1 (3) | 55 | 85 | 120 | 165 | 85 | — | — | 80 | 165 |
| | GC-2 (4) | — | — | — | — | — | 90 | 60 | — | — |
| | PTFE (5) | — | — | — | — | — | — | 10 | 30 | 10 |
| 摩擦係数 | 初期 | 0.15 | 0.14 | 0.10 | 0.10 | 0.14 | 0.18 | 0.18 | 0.12 | 0.10 |
| | 50 時間後 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.13 | 0.15 | 0.15 | 0.09 | 0.10 |
| 傷付性試験 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 吸水前後の表面変形性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 止水性試験 (kgf/cm ²) | 初期 | 0.20 | 0.19 | 0.20 | 0.21 | 0.25 | 0.22 | 0.21 | 0.23 | 0.20 |
| | 耐久後 | 0.23 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.27 | 0.32 | 0.47 | 0.62 | 0.45 |
| 操作性試験 (gf) | 初期 | 555 | 530 | 485 | 440 | 540 | 515 | 540 | 530 | 540 |
| | 耐久後 | 735 | 690 | 635 | 585 | 735 | 720 | 720 | 700 | 690 |

【0087】

【表4】

| 比較例番号 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------------------|-----------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 配合 (重量部) | PPS-1 (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | — | — |
| | GC-1 (3) | 20 | 200 | 100 | — | — | 50 | 80 | 80 |
| | PTFE (5) | — | — | 50 | — | — | — | — | — |
| | POM (6) | — | — | — | — | — | — | 100 | — |
| | PE (7) | — | — | — | — | — | — | — | 100 |
| | CF (8) | — | — | — | 80 | — | — | — | — |
| | GF (9) | — | — | — | — | 70 | — | — | — |
| | マイカ (10) | — | — | — | — | — | 50 | — | — |
| 摩擦係数 | 初期 | 0.22 | *1 | 0.20 | 0.25 | 0.33 | 0.20 | 0.15 | 0.12 |
| | 50 時間後 | 0.25 | — | 0.14 | 0.30 | 0.28 | 0.25 | 0.17 | 0.15 |
| 傷付性試験 | | × | — | × | ○ | ○ | △ | × | × |
| 吸水前後の表面変形性 | | ○ | — | △ | △ | ○ | × | × | × |
| 止水性試験 (kgf/cm ²) | 初期 | *2 | — | *2 | 0.18 | 0.18 | 0.25 | *2 | *2 |
| | 耐久後 | — | — | — | *3 | *3 | 1.08 | — | — |
| 操作性試験 (gf) | 初期 | — | — | — | 580 | 780 | 600 | — | — |
| | 耐久後 | — | — | — | 810 | 1020 | 780 | — | — |

*1 射出成形性に問題があり評価不能であった。

*2 傷付性試験の結果が悪く耐久試験を実施しなかった。

*3 測定不能 (水圧 17.5 kgf/cm² に加圧できない。)

【0088】表3または表4の結果から明らかなように、実施例1～9は、いずれも摩擦係数およびその安定性に優れており、傷付き難さ、吸水による表面形状の耐変形性において良好な結果であった。フッ素樹脂を配合した実施例7および8は、耐久試験後の止水性が若干低下する (圧力降下量が大きくなる) 傾向があった。

【0089】また、架橋型PPSを用いた実施例5は、同じ配合量で直鎖型PPSを用いた実施例2と比較すると、耐久試験後の操作性が低下し (ハンドルトルクが大きくなる)、幾分摩擦が大きいことが判るが、要求特性

の度合いによっては使用可能なものである。

【0090】さらに、600℃で焼成したガラス状カーボンを用いた実施例6は、2000℃で焼成したガラス状カーボンを用いた他の実施例の結果から幾分耐久性が劣ることが判るが、要求特性の度合いによっては使用可能なものである。

【0091】これに対して、PPS100重量部に対しガラス状カーボンを所定量より少なく (20重量部) 配合した比較例1は、耐傷付性に劣り、実用に支障があつた。

19

【0092】また、PPS100重量部に対し、ガラス状カーボンを所定量より多く（200重量部）配合した比較例2は、射出成形時に成形体が離型されずにキャビティに張りつくという問題が発生し、成形に問題があるので評価試験を実施しなかった。また、所定量より多くのフッ素樹脂を配合した比較例3は、傷付性試験において5 μ m以上の傷が形成され、実用に支障があった。

【0093】ガラス状カーボンに代えて繊維状補強材を配合した比較例4および5は、止水性試験における耐久後において、圧力降下量を測定できないほど摺接面が摩耗していた。

【0094】また、PPSに対してガラス状カーボンとマイカを配合した比較例6は、吸水後の摺接面が大きく変形し、耐久試験後の止水性が不良であった。

【0095】また、ポリオキシメチレン樹脂またはポリエチレン樹脂に対して、ガラス状カーボンを配合した比較例7および8は、いずれも耐傷付き性および吸水後の摺接面の変形という問題があり、ディスクバルブとしての使用に適さないものであった。

【0096】

【発明の効果】以上説明したように、ポリアリーレンスルフィド系樹脂と所定粒径のガラス状カーボンの所定量とからなる水中摺動性樹脂組成物の発明は、ガラス状カーボンに成形時の収縮率に異方性がなく、寸法精度のよいものとなり、さらに必要に応じてフッ素樹脂を配合したものでは自己潤滑性が十分に優れたものとなる利点がある。

【0097】弁座または弁体の少なくとも一つが、ポリアリーレンスルフィド系樹脂と所定粒径のガラス状カーボンの所定量とからなる樹脂組成物の成形体であるディ

20

スクバルブとした発明では、弁座または弁体が寸法誤差なく精密に成形され、かつそれらは耐摩耗性に優れており、使用中に摺接面の表面粗さが増大したり、異物の侵入によって傷つき難いものとなる利点がある。またそのような水栓用ディスクバルブは、長時間連続して使用した場合の弁体の操作性にも優れたものである利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の縦断面図

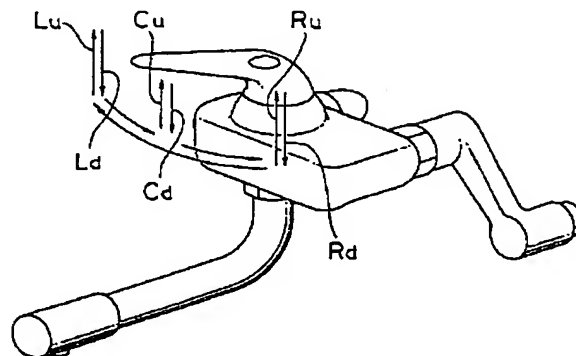
【図2】実施例の部品分解斜視図

10 【図3】混合栓の外観およびレバーの動作状態を示す斜視図

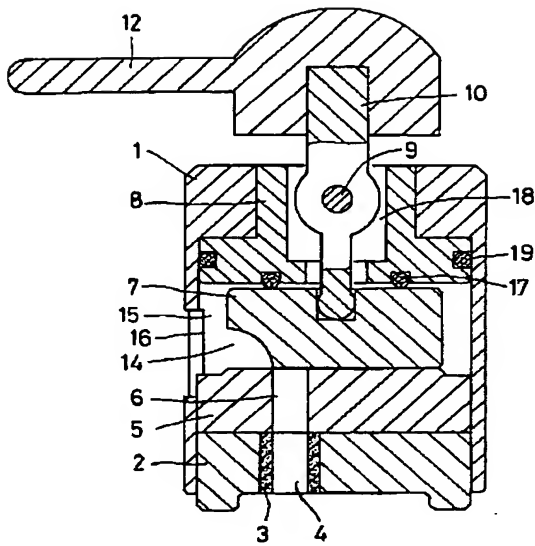
【符号の説明】

- 1 弁箱
- 2 底板
- 3 環状パッキン
- 4 流入口
- 5 弁座
- 6 弁孔
- 7 弁体
- 20 8 レバーホルダ
- 9 ピン
- 10 レバー軸
- 11 窪み
- 12 レバー
- 13 座面
- 14 流路
- 15 混合室
- 16 出口
- 17、19 シール部材
- 30 18 軸装入孔

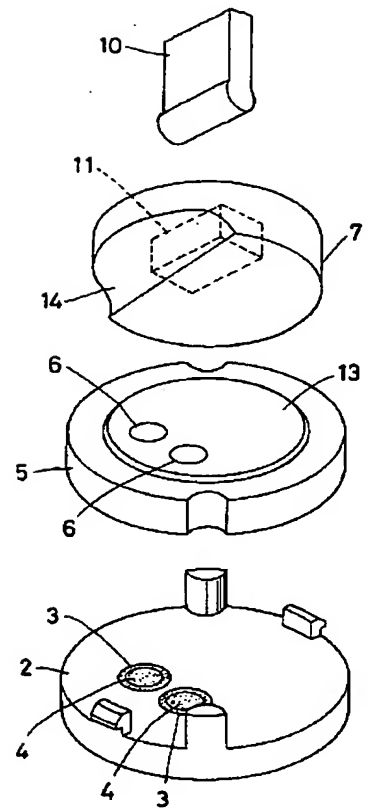
【図3】



【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.